

## 분쇄방법에 따른 구리프탈로시아닌 입자크기 및 결정구조 변화

이정세 · 이학성<sup>†</sup>

울산대학교 생명화학공학과  
(2006년 10월 12일 접수, 2007년 1월 2일 채택)

### Effect of Grinding Methods on Particle Size and Crystalline Structure of Copper Phthalocyanine

Jeong Se Lee and Hak Sung Lee<sup>†</sup>

School of Biochemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-740, Korea  
(Received October 12, 2006; accepted January 2, 2007)

Wyler법으로 제조된 구리프탈로시아닌(Cupc)을 kneader, attritor, SC-mill 및 acid pasting법으로 미분쇄하여 입자 크기, 모양, 결정구조를 비교하였다. Cupc 표준물질은 산업적으로 우수한 acid pasting, kneader법으로 제조하여 사용하였고, attritor, SC-mill로 분쇄한 후, 입도분석기, 전자현미경(SEM), X-선 회절스펙트럼(XRD)으로 입자특성을 분석하여 상호 비교하였다. SC-mill의 경우, 분쇄시간에 따라 입도분석기와 전자현미경으로 측정하였을 때, 90 min간의 분쇄시간 까지는 입자크기가 감소하였으나 그 이후부터는 Cupc의 강한 응집으로 평균입자크기가 증가하였다. Attritor로부터 건식 분쇄한 Cupc는 강한 응집에 의해 입도분석기로 입자크기를 측정할 수 없었지만, XRD peak intensity로부터 최적분쇄시간을 간접적으로 예측할 수 있었다.

Crude copper phthalocyanine (Cupc) was synthesized by Wyler process, then grounded using various methods such as acid pasting, kneader, attritor and SC-mill. Particle size, shape and crystalline structure were compared and evaluated after particle size reductions. Cupcs prepared by acid pasting and kneader methods that are excellent manufacturing processes in industry were used as our standards. Particle properties of Cupcs prepared either by attritor or by SC-mill were compared with particle size analyzer, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Particle size analyzer and SEM were used to analyze the variation of particle sizes of Cupc with milling time. Particle size was initially decreased up to the 90 min of milling time, thereafter it reversely began to increase in case of SC-mill. Cupc obtained from dry milling with attritor displayed strong cohesion so that particle size was not possible to determine with particle size analyzer. However, the optimum milling time was indirectly approximated from the analysis of XRD peak intensity.

**Keywords:** phthalocyanine, attritor, XRD, ball mill, acid pasting

### 1. 서 론

구리프탈로시아닌은 청·녹색계의 유기안료로서 매우 우수한 성질과 폭넓은 용도를 가졌기 때문에 색재 공업뿐만 아니라 여러 분야에 폭넓게 사용되어지고 있다[1]. 프탈로시아닌은 반도체성, 광화학 활성, 천연 금속 porphine의 유사 구조체로서 생화학 활성 등의 연구 대상이 되고 있으며, 이러한 물성을 이용한 광화학 산화촉매, Friedel-Crafts 반응촉매, 효소류의 기능촉매, 연료전지, 광전변환 재료, 탈취제 등의 이용에 있어서도 많은 연구가 진행되고 있다[2-5]. Cu-phthalocyanine (Cupc)는 물이나 용제에 녹지 않지만 진한 황산, 클로로술폰산, 트리클로로초산 및 유기 술폰산 등에 일부 용해되며, 퀴놀린이나 클로로나프탈렌 등에는 비등 조건에서 약간 녹는데 비해 진공 또는 불활성 가스 속에서는 600 °C 전후에서 승화한다. 프

탈로시아닌의 분자 중심으로 알맞게 들어 갈 반지름(1.35 Å)을 가진 Cu (1.35 Å), Co (1.32 Å), Ni (1.31 Å) 등의 금속은 산 용액에서 안정하고, 1.35 Å에서 멀어지면 용이하게 탈 금속이 일어난다. 산에 의해서 일부 치환된 금속이 이탈되면 metal free phthalocyanine으로 된다. Cupc는 입자의 크기분포가 20~200 nm이며, 광흡수와 전기적 특성이 우수하므로 화장품, 도료, 잉크, 섬유 및 고분자 소재 등의 색재로 사용되고 있다[7]. 화학적으로 합성된 crude Cupc는 분쇄과정 등을 거치면서 다음과 같은 방법으로 안정화된다. Pietsch[8] 등에 의하면 강하게 응집된 안료입자를 미립자화시키는 방법으로 물 밀이나 물 분쇄를 이용하여 두 고체 표면의 충돌로 운동에너지에 의한 건식분쇄와 주변의 medium을 통해 물질 속으로 전이하는 기계적 에너지에 의한 습식분쇄로 나눌 수 있다. 즉, 기계적 전단력에 의해 파괴되어 입자크기의 감소, 안료입자 표면이 바인더나 매질에 부착되어 젖어드는 것, 완전히 혼합된 안료입자가

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: hslee@mail.ulsan.ac.kr)

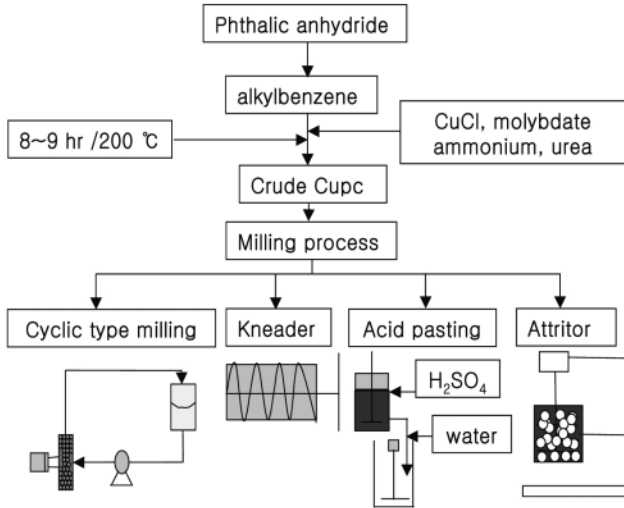


Figure 1. Schematic diagram of Cupc synthesis and grinding.

전 매질에 고루 퍼지는 것, 분산된 입자들을 함유한 안료로 이뤄진 계가 재 응집하거나 집합을 이루는 것을 막아 주는 것이다. 미립화란 집합체나 덩어리와 같은 안료입자의 응집체를 1차 입자까지 분쇄하는 과정이지만, 어떤 강력한 분산기를 사용하더라도 젖음성이 좋지 않다면 분산이 잘 되지 않는다. 분산 안정성이 불량하다면, 미세화가 이뤄져도 재 응집하여 입자크기가 증가하는 효과가 나타난다. 따라서 습윤 및 분산 안정성을 충분히 고려해서 난 분산 상태인 집합체를 최소의 기계적 에너지로 쉽게 분산하여야 한다. Crude Cupc를 안료화하는 방법으로 acid pasting, kneader process, ball mill법 등으로 분류할 수 있다[9]. Acid pasting 제조방법은 다량의 폐황산이 발생되지만 아주 맑고 깨끗한  $\alpha$ 형 Cupc 입자를 제조할 수 있으며, kneader process 제조방법은 장치비가 비싸고 에너지 소모량이 많은 단점이 있으나 안정한 결정입자인  $\beta$ 형 Cupc 제조에 적합하여 일반적으로 많이 사용되고 있는 방법이다. Ball mill법은 기계적으로 단시간에 최적의 입자제어가 가능하고, 폐기물이 거의 발생 되지 않는 장점을 가지고 있으며, 이 방법에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다[10]. Crude Cupc는 막대모양의 불규칙한 크기로 구성되어 있으며, 이러한 중간제품은 잘 분산되지 않아 수지 및 인쇄잉크의 색소로 사용이 곤란하여 미분쇄 과정이 필요하다. 분쇄공정은 에너지 집약적인 특성이 있고, 미세한 분체로 갈수록 이러한 현상은 두드러지며, 아주 작은 효율의 증가로도 매우 큰 에너지 개선효과를 얻을 수 있다[11]. 따라서 Cupc를 효과적으로 안료화 하는데 있어서 분쇄방법의 개선 및 분쇄시간의 단축은 반드시 필요하다.

본 연구에서는 crude Cupc를 Wyler법으로 제조하여 kneader, attritor, SC-mill 및 acid pasting법으로 미분쇄하여 입자의 크기, 모양과 결정구조를 비교하였고, 이들 분쇄방법으로 입자의 응집특성을 알아보았다. 입도분석기, 전자현미경(SEM), 회절스펙트럼(XRD)로 Cupc의 입자크기를 분석하고, 건식분쇄의 최적분쇄점을 예측하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 장치

Crude Cupc 제조에 사용된 물질은 phthalic anhydride (삼전화학), urea (대정화학), CuCl (삼전화학), molybdate ammonium (Junsei) 등

이었으며, 그 외 시약은 모두 1급 이상의 것으로 사용하였다. 합성 반응장치는 용량 1 L인 반응기(Buchi Glass, 독일)를 사용하였고, ball mill에 의한 건식분쇄는 attritor (Mitsui, MA1D, 용량 5 L)와 습식순환분쇄는 SC-mill (Mitsui, SC100, 용량 5 L)을 사용하였다.

### 2.2. 원료 구리프탈로시아닌 제조

용촉기와 자동압력조절기가 부착된 5구 반응기(1 L)에 용매(alkyl benzene) 200 g을 넣고, 수율을 향상시키기 위해 반응기 내부의 온도를 100 °C로 예열시키고, phthalic anhydride 110 g, urea 130 g, CuCl 20 g, molybdate ammonium 1 g을 투입하고 균일하게 혼합, 가열하면서 8 h 반응시켰다[12]. 반응 종말점은 약 180 °C 부근의 온도에서 내부온도가 급격히 상승하는 지점이다. 반응이 완료된 후 용매의 회수는 진공건조기(80 °C, 600 mmHg 이상 진공상태 유지)를 이용하였고, 투입한 용제의 80%를 회수하였을 때 종료하였다. 합성반응물에 포함된 미반응 물질은 Cu염화물, 염화암모늄, 요소, phthalic anhydride, phthalimide, phthalonitrile 등으로 15% 정도 존재하였고, 이들 미 반응 물질의 정제는 산세척과 알칼리 세척을 병행하였다. 산세척은 진공 건조시킨 합성물과 1 N HCl 2 L를 비이커(4 L)에 함께 넣고 80 °C에서 5 h 동안 교반하여 미반응 물질을 용해시켜 여과하고, 여액의 pH가 6.5 이상 될 때까지 물(80 °C)로 세척하였다. 또한 알칼리에 용해되는 미반응 물질(phthalic anhydride, phthalimide, phthalonitrile 등)을 제거하기 위해 산세척이 완료된 여과케이크와 물 2 L를 비이커(4 L)에 넣고 pH 11이 되도록 1 N NaOH로 조절하고, 80 °C에서 5 h 동안 교반하여 여과시킨 후, 80 °C 물로 세척하여 여액의 pH 7.0~9.0이 되도록 하였다. 정제된 케이크는 건조기(100 °C)에서 향량이 될 때까지 건조시켜 수율 95% 이상으로 분말형태의 crude Cupc를 얻었다.

### 2.3. 분쇄

#### 2.3.1. 순환습식분쇄(Cyclic Type Milling 방법)

습식순환분쇄(Cyclic type milling)에 알루미나볼(O.D. 0.5 mm)을 투입하고, 물에 분산시킨 crude Cupc (10 vol%)를 순환시키면서 3,000 rpm에서 240 min 동안 분쇄하였고, 분쇄 시간에 따른 입자의 특성을 확인하기 위해 매 30 min마다 시료를 채취하여 건조기(100 °C 유지)에서 향량이 될 때까지 건조 후 Cupc를 얻었다.

#### 2.3.2. 습식분쇄(Kneader 이용)

Kneader를 이용한  $\beta$ 형 Cupc 표준품 제조는 kneader (5 L)에 Cupc crude 100 g, 염화나트륨 500 g, 점결제 디에틸렌글리콜 300 g 및 크실렌 1 g을 넣고 80 rpm으로 8 h 동안 분쇄하였다. 크실렌은 분쇄과정에서  $\alpha$ 형 Cupc로 전환되는 것을 막고, 염화나트륨(270 mesh 이하)은 분쇄 능력을 향상시키기 위해 투입되었다. 분쇄된 Cupc에 포함된 불순물 제거를 위해서 케이크 100 g을 2% HCl 2 L에 분산시켜 80 °C에서 2 h 동안 교반하고, 2 h 동안 방치하여 침전시키고 상등액을 제거하였다. 침전물은 다시 2% HCl 2 L에 넣고, 80 °C에서 2 h 동안 교반한 후, 2 h 동안 방치하여 침전시키고 상등액을 제거하였다. 위와 같은 조작을 3회 실시하여 정제된 후, 여과기에 넣고 여과한 다음, 80 °C의 물로 여액의 pH가 6 이상이 될 때까지 세척하였다. 정제된  $\beta$ 형 Cupc 결정을 건조기(100 °C 유지)에서 향량이 될 때까지 건조하고 막자사발로 분쇄하여 시료를 얻었다.

Table 1. Average Particle Size Measured by Particle Size Analyzer and Crystal Size Determined by XRD

Cupc	Average particle size (μm)	peak intensity (2θ = 6.9°)	FWHM	2 theta	d (Å)
crude Cupc	4.420	22500	0.259	6.88	307
β-Cupc (STD)	0.850	7601	0.306	6.96	260
α-Cupc (STD)	2.970	6126	0.353	6.96	226

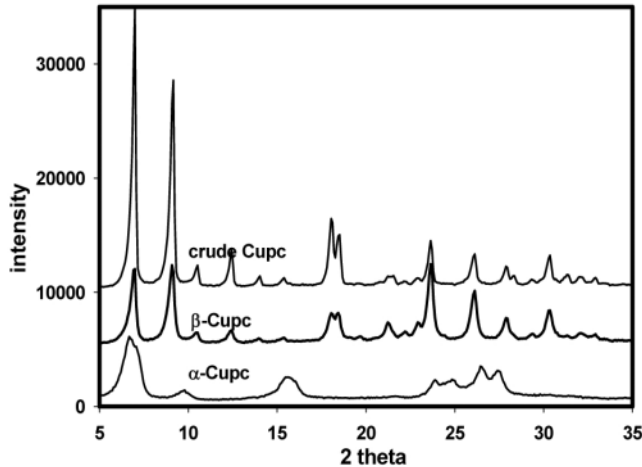


Figure 2. XRD spectra of Cu-phthalocyanine prepared by acid pasting and kneader.

### 2.3.3. 황산을 이용한 분쇄

Acid pasting법을 이용한 α형 Cupc 표준품 제조는 Cupc crude 10 g을 황산(96% 이상) 200 g에 0.2 g/min의 속도로 투입하면서 완전히 용해시켰다. Cupc는 열에 민감하여 온도상승에 의해 색감의 변화와 입자의 형태가 α형에서 β형으로 변화된다. 이러한 현상을 막기 위해 반응기 외부에 냉각수를 순환시켜 내부온도를 30 °C 이하로 유지하면서 6 h 동안 교반하여 입자를 완전히 분산시켰다. 비이커(3 L)에 증류수 2 L를 투입하고, 분산이 완료된 용액을 서서히 투입하여 입자를 형성시킨 후 여과하여 분리하였다. 분리된 α형 Cupc 결정에 함유된 수분을 건조하여 분쇄하였다. 제조된 α형 Cupc는 순도 99.1% 이상, 유리동 0.1% 이하, 색상은 진한 푸른색으로 나타났다.

### 2.3.4. 건식분쇄

Attritor (5 L)에 베어링 볼(O.D. 11 mm)을 용량의 80 vol%를 채우고, 합성된 crude Cupc 200 g을 투입하여 400 rpm으로 60 min 동안 분쇄하면서 10 min 간격으로 시료를 채취하였다. 건식분쇄로 불안정한 α형이 포함된 Cupc는 유기용제의 영향으로 쉽게 안정한 β형으로 변화하는 성질이 있다. 따라서 건식분쇄한 Cupc의 미세화와 안정한 β형 Cupc로 전환시키기 위하여 분쇄된 혼합물 50 g, 이소프로필 알콜 300 g, 증류수 200 g을 응축기가 부착된 5 L 삼구플라스크에 투입하고, 공비온도에서 240 min 동안 환류시키면서 이소프로필 알콜을 회수하고, 여과 후 건조기(100 °C 유지)에서 향량이 될 때까지 건조 후 분쇄하여 Cupc를 얻었다.

### 2.4. 분석

전자현미경 관찰을 위한 시료의 전처리에는 삼각플라스크에 메탄올

100 mL와 Cupc 0.1 g을 넣고 초음파로 10 min간 완전히 분산시켜 알루미늄 호일에 뿌려 시편을 제조하였고, XRD 분석을 위한 Cupc의 전처리에는 90 °C에서 24 h 건조시켜 120 mesh를 통과한 시료를 사용하였다. 분쇄 전후의 입자크기를 분석하기 위하여 전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, JSM-6300, Jeol Co., Japan)을 사용하여 비교 관찰하였고, 입자분포에 대한 정보를 얻기 위하여 입도분석기(particle size analyzer, HORIBA LA-920)를 사용하였다. 결정구조 및 입자크기를 확인하기 위하여 X-선 회절기(X-ray diffraction, D/Max-2200, Rigaku Co., Japan)를 사용하였다. XRD 분석은 Cu K-alpha 램프, 전압 40 kV, 전류 30 mA, scan speed 8 deg/min, scan step 0.02로 설정하고 2θ를 5~45°의 조건에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 결정구조 및 입자 크기 비교

Crude Cupc와 표준품으로서 α 및 β형 Cupc의 결정형에 따른 XRD 스펙트럼은 Figure 2에 나타내었다. 합성된 crude Cupc와 kneading process로 분쇄한 Cupc는 회절스펙트럼 특성 peak가 β형으로 나타났고, acid pasting으로 분쇄한 Cupc는 α형으로 측정되었다. Cupc의 XRD 회절스펙트럼 특성 peak는 α형의 경우 6.9, 10, 16에서 나타났으며, β형은 6.9, 9.1, 18.0, 18.5, 23.7에서 특성 peak가 나타났다. XRD를 이용한 결정크기 측정방법은 Scherrer가 제시한 식 (1)을 적용하였다.

$$d = 0.9 \frac{\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

여기서 d는 결정크기, λ는 X-radiation의 파장, θ는 Bragg angle, B는 peak intensity 높이 1/2 지점의 폭(full width of half maximum, FWHM)이며, 단위는 라디안으로 산출시 B에 2π/360를 곱하여 계산하였다[13,14]. XRD (Cu-target, λ=1.54050 Å) 분석결과, 합성된 crude Cupc의 intensity는 25,000이고 FWHM은 0.259로서 31 nm, kneading process의 intensity는 7,601이었고 β형 Cupc의 FWHM은 0.306으로 나타나 26 nm, acid pasting으로 용해 분산한 α형의 Cupc는 23 nm로 측정되었다. 그리고 입도분석기로 crude Cupc, β형의 Cupc, α형의 Cupc를 분석한 결과, 평균입자크기가 각각 4.420 μm, 0.850 μm, 2.970 μm로 측정되었다(Table 1). 또한, 평균입자크기가 crude Cupc > α-Cupc > β-Cupc으로 나타났지만, peak intensity의 순서는 crude Cupc > β-Cupc > α-Cupc으로 나타났다. β-Cupc와 α-Cupc가 안료로서 입자의 크기가 비슷하지만, 입도분석기로 분석한 결과는 차이가 큰데, peak intensity 값은 적은 것으로 나타났다.

전자현미경으로 측정된 crude Cupc (Figure 3(a))는 침상형 모양

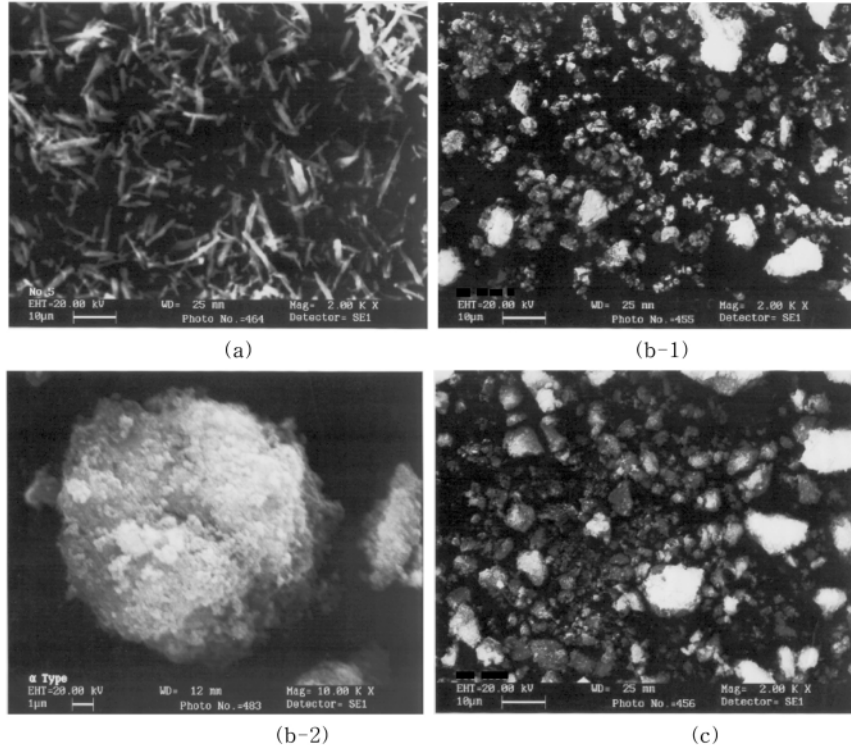


Figure 3. Scanning electron microscopy of the copper phthalocyanine (a) crude Cupc (b) acid pasting  $\alpha$ -Cupc (c) kneading  $\beta$ -Cupc.

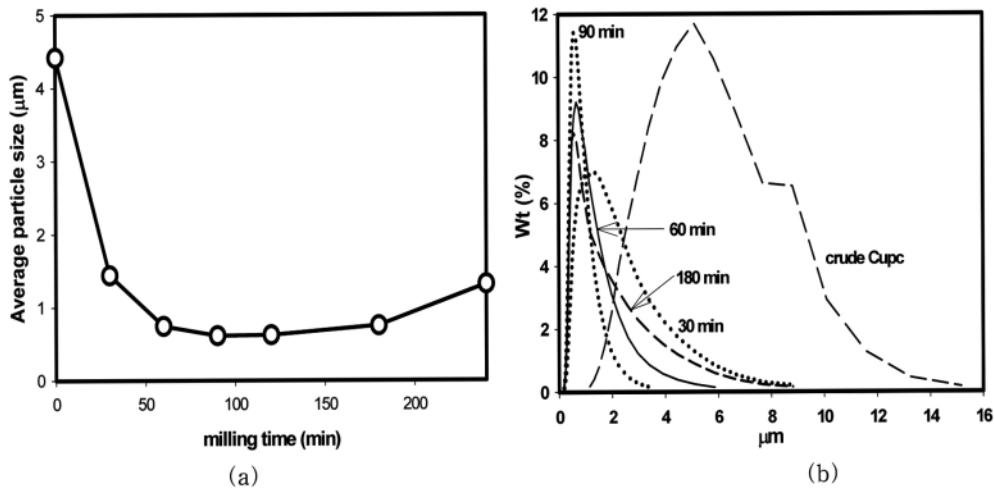


Figure 4. Average diameter (a) and distribution of particle size (b) with increasing milling time.

으로 되어 있고, 표면은 매끄러우며 분산이 잘되어 있었지만, 크기는 불균일하였다. Acid pasting의  $\alpha$ 형 Cupc (Figure 3(b-1))와 kneader에 의해 제조된  $\beta$ 형 Cupc (Figure 3(c))를 비교한 결과,  $\beta$ 형이 덩어리가 대체로 부드럽고 약하게 응집되어 있으며, 둥글고 입도분포가 일정한 모양을 가지고 있었다. 또한, 2,000배율로 측정된 acid pasting (Figure 3(b-1))과 kneading법(Figure 3(c))으로 미분쇄한 결과는 응집에 의해서 입자가 크게 보였다. 10,000배로 확대한 Figure 3(b-2)의 입자모양은 둥근 입자들 사이에 조그만 덩어리들이 붙어 있는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 습식분쇄시간에 따른 입자 크기 변화

Figure 4는 습식순환분쇄 분쇄과정에서 시간 경과에 따른 Cupc의 평균입경과 입도분포를 나타낸 것으로써 초기 평균입자가 4.42  $\mu$ m에서 분쇄 30 min 후 1.14  $\mu$ m, 90 min 경과하였을 때 0.61  $\mu$ m로 평균입자가 작아졌으나, 분쇄 시간 90 min을 기점으로 하여 입자가 점점 커지는 현상을 관찰할 수 있었다. 분쇄 전 crude Cupc 입도분포는 최대 중량%에서 5.5  $\mu$ m로 측정되었고, 폭넓은 입자 분포를 나타내었다. 30 min 분쇄 후 최대 중량%에서 입자의 크기가 1.5  $\mu$ m로 줄었고, 입자분포도 감소하였다. 분쇄시간 90 min까지는 최대 중량%에서 입자크기가 감소하고, 입자분포도 좁아지지만 90 min 이후부터는 입자의 크기가 증가하고, 입자분포가 넓게 나타났다.

Table 2. Properties of Cupc Treated with Cyclic Type Mill as a Function of Milling Time

milling time (min.)	Average particle size ( $\mu\text{m}$ )	peak intensity ( $2\theta = 6.9^\circ$ )	FWHM	2 theta	d ( $\text{\AA}$ )
0	4.420	22,500	0.259	6.88	307
30	1.440	10,000	0.272	6.96	293
60	0.744	9,569	0.282	6.96	282
90	0.612	8,573	0.282	6.96	282
120	0.622	7,381	0.282	6.96	282
180	0.757	6,515	0.306	6.96	260
240	1.317	8,918	0.353	6.98	226

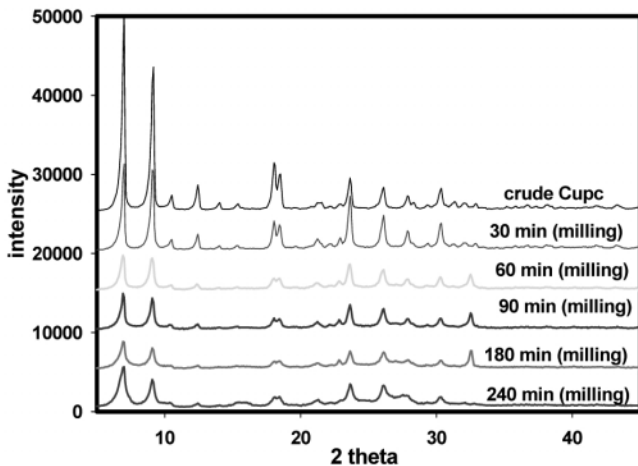


Figure 5. XRD spectra of Cupc treated with cyclic type mill as a function of milling time.

Cupc와 같은 유기안료는 입자가 크면 분산력이 증가하지만, 입자가 작아지면 강한 응집에 의해 분산력이 감소하는 특징이 있다. 안료는 입자의 균일한 크기분포 및 평균입경이 중요한 요소로 작용하며, 입자모양에 따라 전기화학적 특성이 달라지므로 표면특성과의 상관성이 크다. 최적의 품질을 얻기 위해서는 적당한 크기의 입자와 입도분포의 조절이 필요하다.

Table 2는 습식순환분쇄 공정에서 분쇄시간에 따른 입자크기를 XRD와 입도분석기로 측정된 결과이다. 입도분석기는 Cupc 분말을 수중으로 분산시켜 레이저를 이용하여 측정하는 방법으로 90 min 동안 습식분쇄한 결과, 평균입자가 0.612  $\mu\text{m}$ 까지 감소하였으며, 분쇄시간이 90 min 이후는 평균입자가 점차 커지는 현상과 입자분포가 넓어지는 것을 확인하였다. Cupc의 습식순환분쇄의 분쇄시간에 따른 XRD 스펙트럼 변화를 Figure 5에 나타내었다. Crude Cupc의 peak intensity는 22,500이며, 30 min 동안의 습식분쇄 후 10,000, 60 min 후 9,569, 90 min 후 8,573으로 시간경과에 따라 감소하였으나, 240 min 후에는 peak intensity가 8,918로 증가하였다. 그런데 습식순환분쇄 분쇄공정에서 입도분석기에 의한 최적분쇄시간은 90 min으로 나타났지만, XRD에 의한 peak intensity로 측정된 결과는 180 min으로 나타났다. 이것은 입도분석기에 의한 측정의 경우, 약한 응집이 일어나기 시작하는 입자들을 판별할 수 없지만, peak intensity의 경우는 강한 응집이 일어나기 직전까지의 입자크기를 판별할 수 있다. 응집력의 차이는 분쇄방법에 따라 달라지며, 기계적

분쇄공정에서 입자가 작아질수록 입자간 인력이 급격히 증가하여 일어나는 응집의 종류에는 면과 면의 접촉이 많은 강한 응집과 모서리 쪽의 접촉이 많은 약한 응집이 있다.

Figure 6은 습식순환분쇄의 분쇄과정에서 매 30 min마다 시료를 채취하여 SEM으로 입자 형태를 관찰한 결과를 나타내었다. Crude Cupc (Figure 6(a))는 막대형 입자로 길이가 평균 3  $\mu\text{m}$  이상으로 불균일하게 입자로 구성된 것을 확인하였다. 30 min 동안 분쇄 후, 막대모양 입자모서리가 분쇄되어 둥글고 납작한 입자가 많아졌다 (Figure 6(b)). Figure 6(c)는 90 min간 분쇄한 시료로서 시간이 경과함에 따라 긴 막대모양의 입자가 관찰되지 않았고, 180 min 동안 분쇄한 시료에서 대부분의 입자는 둥글고 작은 입자들로 응집되었다 (Figure 6(d)). 이들 습식분쇄 과정에서 제조된 입자들의 크기는 줄어들지만, 산업적으로 사용되고 있는 구형의 입자 모양이 아닌 판상구조로 되어 있어 안료의 기능을 하기에는 부족하였다.

### 3.3. 건식분쇄시간에 따른 입자 크기의 변화

Cupc의 결정형은 유기용매의 종류, 열과 분쇄정도에 따라  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  등으로 변화되어 단독으로 존재하거나 혼합된 상태로 존재할 수 있다[15]. Cupc는 결정형 변화에 따라 물성에 상당한 변화를 일으키며,  $\alpha$ -Cupc의 광전도성 특성은  $\beta$ -Cupc보다 전도도가  $10^5$  배정도 크다는 것이 Wihksne와 Newkirk에 의해 규명되었다[16]. Cupc를 촉매, 유기반도체 등의 기능성 재료로 사용할 경우, 입자크기, 비표면적, 결정형의 조절은 중요한 변수로 작용한다. Attritor 분쇄기는 반응조에 베어링 볼을 넣고 돌리면서 분쇄하는 방법으로 수평, 수직형 등 여러 가지 모양의 분쇄기가 있으며, 기계적 합금 제조에 사용될 정도로 강력하므로 Cupc 안료화에도 적용되고 있다 [17].

Figure 7(a)는 분쇄시간에 따른 XRD peak intensity의 변화를 나타낸 것이다. 초기 10 min간 attrition 후,  $2\theta$  값  $6.9^\circ$ 에서 peak intensity가 25,000, 20 min 후 13,000, 30 min 후 12,000으로 시간경과에 따라 감소하였으나 50 min 후에는 일정한 intensity를 유지하였다. Figure 7(b)는  $\alpha$ -Cupc,  $\beta$ -Cupc, crude Cupc를 50 min 동안 attritor로 분쇄한 시료(50 min attritor), 50 min 동안 attritor로 분쇄한 시료를 이소프로필 알콜과 물의 혼합용액으로 환류시킨 안료 (solvent  $\beta$ -Cupc)에 대하여 XRD spectra로 나타내었다. 50 min간 attritor로 건식분쇄한 Cupc는  $\alpha$ 형과  $\beta$ 형의 특성 peak가 모두 나타났다. 50 min 동안 건식분쇄된 Cupc의 겉보기 비중은 0.4 g/mL에서 1.5 g/mL로 3배 이상 높아졌는데, 이것은 강한 분쇄의 영향으로 대리석 입자처럼 딱딱하고 둥근 입자로 모두 변화(Figure 8(a))되었기 때문이며, 입자의 색상은 녹색을 띤 푸른색에서 붉은색을 띤 푸

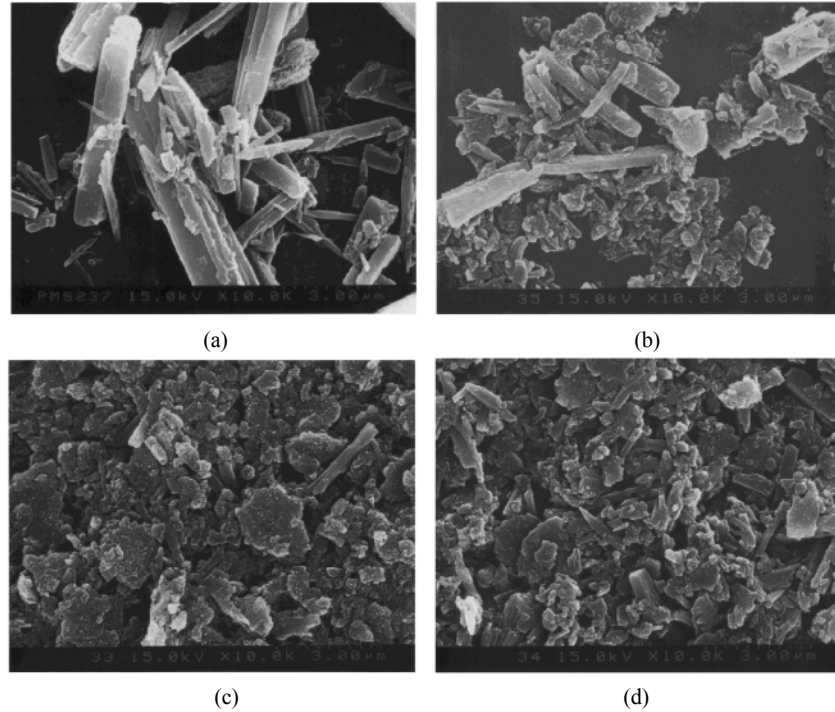


Figure 6. Scanning electron microscopy of the Cu-phthalocyanines as a function of milling time: (a) 0 min. (b) 30 min. (c) 90 min. (d) 180 min.

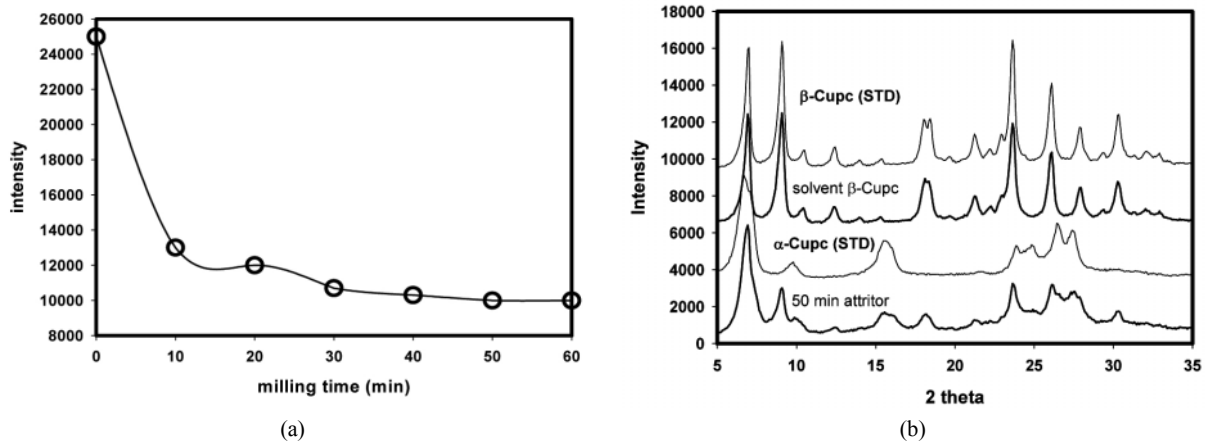


Figure 7. XRD intensity of Cu-phthalocyanine (a) with increasing attrition time and (b) XRD spectra of  $\beta$ -Cupc (standard), solvent  $\beta$ -Cupc,  $\alpha$ -Cupc (standard) and 50 min attritor.

른색으로 변화하였다. Figure 8(b)는  $\beta$ 형 Cupc이고, 덩어리가 대체로 부드럽고 약하게 응집되어 있으며, 입도분포가 일정하고 구형모양을 가지고 있으나, 건식분쇄의 기계적 분쇄에 의하여 강하게 응집되어 입도분석기로 분석이 어려웠으며, XRD로써 peak intensity를 측정하여 입자크기를 예측하고, 최적의 분쇄지점(40~50 min)을 확인할 수 있었다.

건식분쇄를 하면  $\alpha$ 와  $\beta$ 형이 혼합된 Cupc가 생성되며, 이것을 이소프로필 알콜로 환류시키는 과정에서 입자의 색상이 붉은색에서 점점 푸른색으로 변하여 진한 청색을 띤 입자가 생성되었다.  $2\theta$  값이  $6.9^\circ$ 와  $9.1^\circ$ 의 상대적인 intensity로 계산하면, 50 min 동안 attritor로 분쇄한 결정형은 불안정한  $\alpha$ 형 특성 peak가 60% 이상으로 나타났으며(Figure 7(b)), 이것을 유기용제(이소프로필알콜 + 물)로

공비온도에서 환류하면 모두  $\beta$ 형으로 전환되었고,  $\beta$ 형 Cupc 표준제품과 XRD스펙트럼의 분석결과도 거의 동일하게 나타났다.

따라서 attritor 조작 시, 베어링의 마찰열에 의해 온도가 올라가면 입자가 재결정화 되므로 Cupc의 경우, 입자제어를 위한 분쇄시간 결정은 XRD의 intensity가 최소화되는 지점이 가장 비결정형이고 최적 입자가 얻을 수 있음을 의미한다. XRD는 5 min 이내에 시료가 분석되는 장점이 있으므로 분쇄에 따른 입자의 결정형과 동시에 입자의 특성을 판단할 수 있었다.

#### 4. 결 론

XRD, 입도분석기, 전자현미경을 사용하여 구리프탈로시아닌의 분

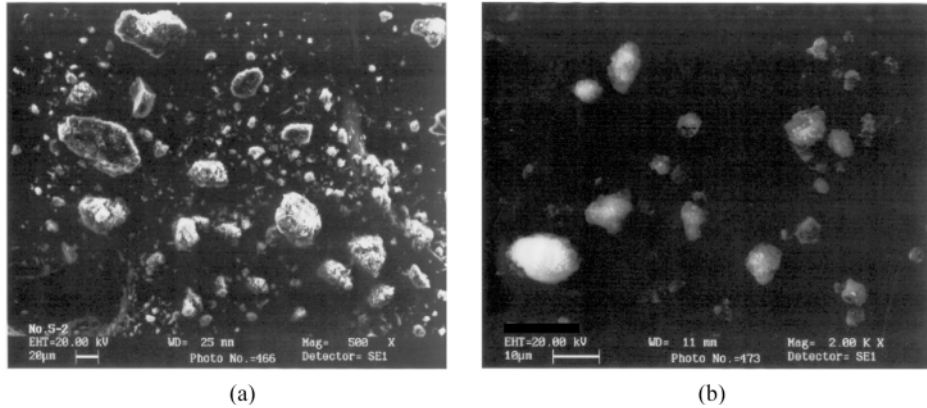


Figure 8. Scanning electron microscope of (a) attrition of crude Cupc (b) solvent  $\beta$ -Cupc.

쇄방법 및 분쇄시간에 따른 입자크기 및 결정구조의 변화를 조사하였다. 습식순환분쇄 공정에서 240 min간 분쇄된 구리프탈로시아닌을 입도분석기로 분석한 결과 입자크기는 초기부터 점차 작아지기 시작하여 90 min에서는 평균입경이 0.612  $\mu\text{m}$ 로 최저값을 나타내었으며, 90 min 후부터는 응집에 의해 평균입자크기가 더 커지고 입자분포가 넓어지는 것을 확인하였다. 입도분석기에서 입자크기는 90 min에서 최저값을 나타내었지만, XRD의 peak intensity는 180 min에서 최저값을 나타내었으므로 응집특성을 판단하는 기준은 XRD peak intensity 방법을 이용하면 적절할 것으로 판단된다. Attritor를 이용한 건식분쇄 공정에서 분쇄된 응집물을 이소프로필알콜 및 물의 혼합물에 분산·환류시켜 회수하면 상업적으로 우수한 품질의 안료인 구형의  $\beta$ -구리프탈로시아닌 결정을 얻을 수 있었다. Attritor를 이용한 건식분쇄 공정에서 결정구조는 crude  $\beta$ -Cupc (침상형)에서  $\alpha$ -Cupc 및  $\beta$ -Cupc의 혼합물(50 min attritor)로 변화되는 것을 확인하였으며, XRD peak intensity가 최저값이 되는 지점이 안료로 제조하기에 최적의 분쇄점으로 나타났다.

## 감 사

이 논문은 2006년도 울산대학교의 연구비에 의하여 연구되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. A. W. Snow and W. R. Barger, In Phthalocyanines-Properties and Applications, VCH, New York, 341 (1989).
2. R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins, and T. Siegrist, *J. Cryst. Growth*, **187**, 449 (1998).
3. M. Wojdyla, B. Derkowska, W. Bala, A. Bratkowski, and A. Korcala, *Opt. Mater.*, **28**, 1000 (2006).
4. Y. Lee, C. Hsiao, and R. Hsiao, *Thin Solid Films*, **468**, 280 (2004).
5. T. F. Tadros, *Solid-Liquid Dispersion*, Academic Press, London, 186 (1987).
6. Q. Zhang, H. B. Chen, Y. G. Liu, and D. Y. Huang, *Dyes Pigments*, **63**, 11 (2004).
7. W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, VCH, New York, 418 (1993).
8. W. Pietsch and H. Rumpf, *Chem. Ing. Tech.*, **39**, 885 (1967).
9. P. Gregory, *High-Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum Press, New York, 759 (1991).
10. R. Sarkar, S. K. Das, and G. Banerjee, *Ceram. Int.*, **25**, 485 (1999).
11. D. W. Fuerstenau and A. Z. M. Abouzeid, *Int. J. Miner. Process.*, **67**, 161 (2002).
12. C. S. Suh, S. S. Park, K. S. Jung, J. Y. Lee, J. H. Park, and G. D. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 750 (2001).
13. 한봉희, X선 회절의 기초, 동명사, 234 (2003).
14. S. Saha, S. J. Ghanawat, and R. D. Purohit, *J. Mater. Sci.*, **41**, 1939 (2006).
15. N. B. McKeown, *Phthalocyanine materials*, Cambridge University Press, 2 (1998).
16. K. Wihksne and A. E. Newkirk, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2184 (1961).
17. C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science*, **46**, 1 (2001).